

高温超電導体の薄膜線材化技術

Fabrication Technology for High-Tc Superconducting Tape

芳野 久士

YOSHINO Hisashi

山崎 六月

YAMAZAKI Mutsuki

T. D. タン

TRUONG Dinh Thanh

Y系高温超電導体($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$)^(注1)は磁場特性に優れているため、液体窒素で動作する各種超電導機器など広い応用が期待されている。その基礎となるY系高温超電導薄膜線材の連続成膜技術を開発した。この線材化技術は、独自に開発した結晶配向・高強度Ag(銀)テープ上に、エキシマレーザー成膜法でY系高温超電導体を直接連続成膜する技術で、作製方法が極めて簡便である。また、得られた線材は電氣的・熱的安定性に優れた特長を持っている。Agテープに直接成膜した線材としては、長さ及び臨界電流密度で最高の特性を達成した。

The $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ coated conductor has high performance in a magnetic field and is expected to be applied to various superconductive apparatus. Toshiba has developed a basic technology for fabricating a long coated conductor. This fabrication method was achieved by developing an in-plane aligned and strengthened Ag-clad tape, and optimizing the continuous deposition conditions of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconducting film using the excimer laser deposition method. This fabrication process is simple, and the superconducting tape obtained has good electrical and thermal stability. The highest values for length and critical current density of this type of superconducting tape were obtained.

1 まえがき

Bi系高温超電導体($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$)^(注2)は線材形状への加工が容易なため、日・米・欧でその量産化が進み、超電導マグネット、超電導ケーブル、超電導トランス、超電導モータなど多くの機器が試作される段階に入っている。しかし、Bi系超電導線材には、材料の本質として磁場特性が悪く、用途や使用条件が限定されるという課題がある。

一方、Y系高温超電導体(通称YBCO)は磁場に強いという長所がある反面、線材に加工しにくいという課題がある。すなわち、高特性の超電導線材を得るにはY系高温超電導体の結晶を線材の長手方向に整然とそろえる必要があるが、通常の機械的手法ではそれが難しい。そこで各種成膜法を用い、金属テープ上に結晶のそろった超電導膜を作製することが日・米・欧で検討されている。その作製方法は主に次の2種類に分けられる。すなわち、ハステロイ合金テープなどの上に特殊な方法で結晶方位のそろった中間層を作製し、その上に結晶方位のそろった超電導膜を成膜する方法、あるいは圧延加工で結晶配向させたNi(ニッケル)やAgの上に結晶方位のそろった超電導膜を作製する方法である。

われわれは、結晶配向した高強度Agテープ上に直接成膜することにより、図1に示すような構成の超電導線材開発に取り組んできた。この線材は中間層が不要なため成膜プロセスが簡単で、かつAgテープがそのまま電氣的安定化材

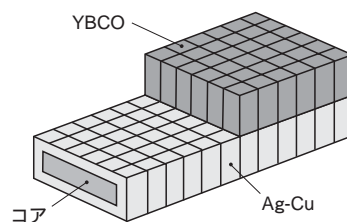


図1. Agテープに成膜した超電導線材イメージ - 結晶配向したAgテープに超電導体を直接成膜する。

Schematic view of coated conductor on Ag-clad tape

として利用できるメリットがある。検討の結果、10mの長さにわたり極めて安定した超電導特性が得られたのでその概要を述べる。

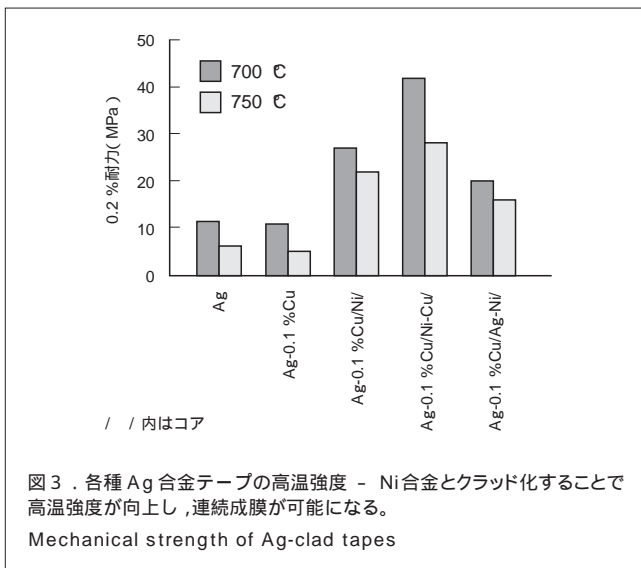
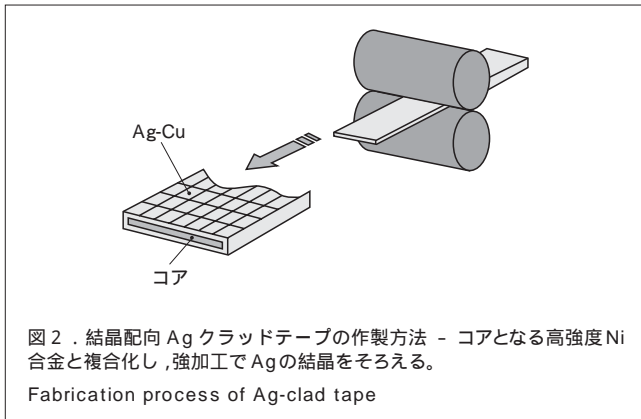
2 結晶配向した高強度Agテープの作製

Agは高温超電導体とほとんど反応しない唯一の金属で、しかも電氣的・熱的伝導率が高いため、超電導体の焼損を防止する安定化金属として優れた材料と言える。しかし純Agの場合、超電導体成膜温度(約750℃)での強度が低いいため、テープを移動させながら連続成膜するには高温強度を

(注1)(注2) Y: イットリウム, Ba: バリウム, Cu: 銅, O: 酸素, Bi: ビスマス, Sr: ストロンチウム, Ca: カルシウム

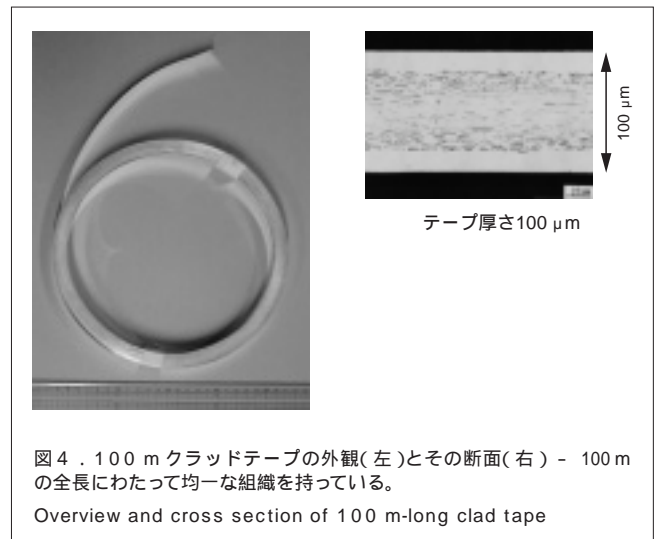
なんらかの方法で高める必要がある。われわれは強度の大きい合金をAgとクラッド化することによりその解決を試みた。

クラッド化の方法は、各種合金をコアとし、その回りをAg（成膜時に超電導膜からCuがAgへ拡散するので、それを抑制するためCuを少量添加してある）で覆った構成となっている（図2）。集合組織を得るために、冷間加工で98%以上の圧延加工を行った。各種合金について得られた高温での強度（0.2%耐力）を図3に示す。クラッド化により、純Agより高温強度が3～4倍に向上している。



長尺の超電導線材を作製するには、まず結晶配向した均一な長尺クラッドテープを作製する必要がある。コアに Ag-Ni 合金を用いて作製した 100 m 長さのクラッドテープの外観とテープの断面を図4に示す。100 m の全長にわたり均一な断面組織と集合組織 (110) < 211 > を持っていることが確認できた⁽¹⁾。加工性に優れているので、素材の量を増やせば 100 m 以上の長尺を得ることも基本的には可能である。

ところで、臨界電流密度の高い特性を得るには、超電導膜の一つ一つの結晶粒の並び方をできるだけそろえ、粒界に



おける超電導電流の低下を少なくしなければならない。いわゆる面内配向性の高い超電導膜を作製する必要がある。

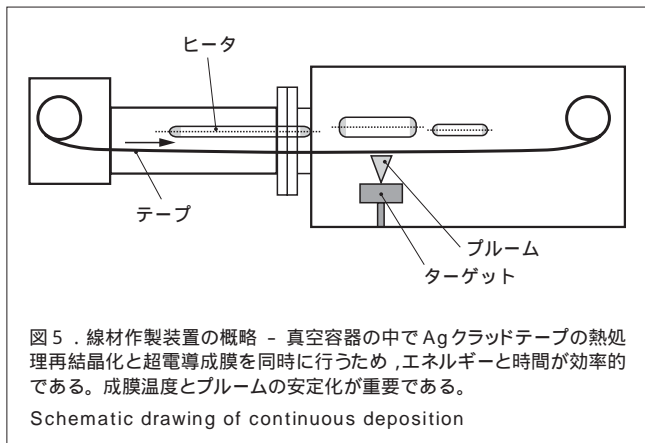
そこでまず、Ag の各種結晶面の中でどの結晶面が超電導膜の結晶配向にもっとも適しているかを、4 種の単結晶 Ag ((100)面 (110)面 (111)面 (210)面) 上に超電導膜を成膜して調べた。X 線極点図から スキャンデータを求め、その対称性、半値幅を比較した結果 (100)面 (111)面は対称性が悪くかつ半値幅も大きい (10 度以上) ため、面内配向性の良い超電導膜は得られないことがわかった。一方 (110)面及び (210)面の場合は半値幅が小さく (約 6 度)、面内配向性の高い超電導膜を作製可能であることがわかった。

これらの結果から、Ag の (110)面又は (210)面の集合組織を用いることが有望と考えられる。

3 エキシマレーザによる連続成膜技術

エキシマレーザを超電導体ターゲットに照射して対向する基板の上に成膜する PLD (Pulsed Laser Deposition) 法は、臨界電流密度の高い超電導膜が比較的安定して得られるため、超電導薄膜作製に広く用いられている方法である。そこで、図5に示すような構成の PLD 法を用いた超電導線材作製装置を開発し、連続成膜による線材作製を行った⁽²⁾。

この装置の主な特長は以下のとおりである。基板となる Ag クラッドテープ (圧延加工のまま) をリールに装着後、テープを移動させながら予備熱処理域で Ag を再結晶させるとともに、引き続き成膜領域で成膜を行う。真空容器の中で Ag の熱処理再結晶化と超電導体成膜を同時に行うため、エネルギー的にも時間的にも極めて効率的と言える。テープの移動速度は 1 m/h ~ 10 m/h の範囲で変えることができる。成膜条件は KrF (フッ化クリプトン) エキシマレーザ (80 W, 200 Hz)、酸素圧 35 Pa、温度 750 °C とした。また、超



電導体のターゲット組成は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ とややCuを多くした。この理由は、成膜初期にCuがAgテープへ拡散して超電導膜がCu不足になるのを抑制するためである。

ここで長時間にわたって安定した成膜を行うには、所定成膜温度の長時間維持、ブルーム(エキシマレーザ照射によって発生する高エネルギーの蒸気)の長時間安定化がもっとも重要である。温度については、ハロゲンランプを用いてAgクラッドテープが所定温度の $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ になるよう制御した。またブルームの安定化については、ターゲットの回転及び交換により、常に表面状態が一定となるように工夫した。成膜後、超電導テープ線材は1気圧の酸素雰囲気中で500 $^\circ\text{C}$ 、1時間の熱処理を行うことにより超電導特性の向上を図った。

ところで、成膜直前のAgの再結晶組織が超電導膜の面内配向性にもっとも大きな影響を与える。そこで成膜直前のテープを取り出し、移動熱処理によってどのような再結晶組織になっているかを、X線極点図を測定することにより解析した。その結果、不完全ではあるが $(210)\langle 120\rangle$ の集合組織となることがわかった。この新しい集合組織は再現性よく現れ、Agに微量添加したCuがその形成に作用しているものと考えられる。

4 超電導特性

幅20mm、厚さ0.1mmのAgクラッドテープを用い、27m/hのテープ移動速度で約4時間の連続成膜を行った。得られた長さ10mの超電導線材の外観を図6に示す。この時の超電導膜の厚さは約200nmである。純Agの場合、熱処理により極めて柔らかくなるため変形させずにコイル状に巻くのは難しいが、クラッドテープの場合強度が大きいので、コイル化は比較的容易である。

10mの全体にわたって臨界電流密度がどのように分布しているかを調べるため、テープ全体を液体窒素に浸せし、直流4端子法で臨界電流密度分布を求めた。電圧端子は、超電導膜を形成していない裏側のAg面に、50cmおきにCu

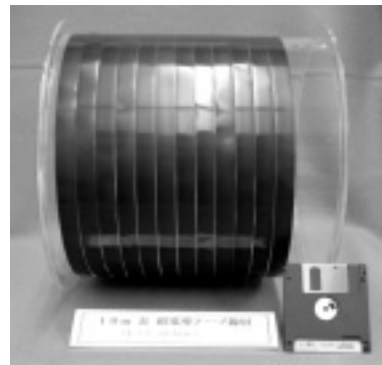


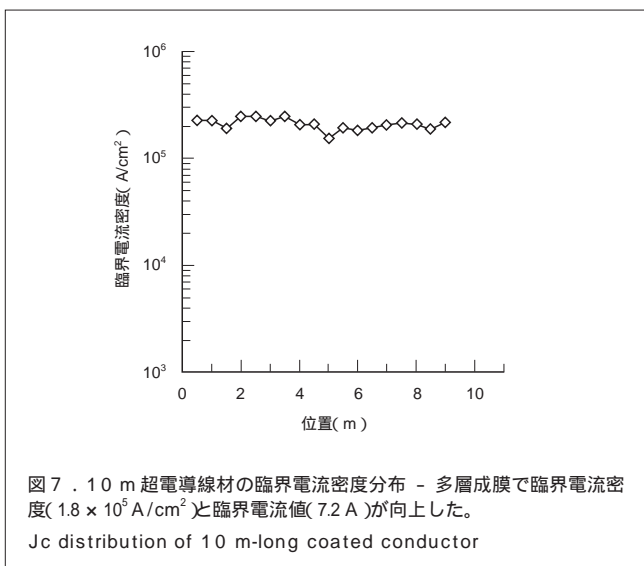
図6．長さ10mのY系超電導線材 - 10m以上の長さにおいて、初めて臨界電流密度が $1 \times 10^5\text{ A/cm}^2$ 以上を達成した。強度が高くコイル化も容易である。

Overview of 10 m-long coated conductor

リード線をはんだで接続した。測定の結果、臨界電流密度は $1.0 \sim 1.5 \times 10^5\text{ A/cm}^2$ の範囲にあり、極めて均一な分布を示すことがわかった。このことは、成膜の全時間(4時間)にわたってテープ温度とブルームが安定に保たれていたことを示している。また、10mの両端で測定した臨界電流密度(測定基準: $1\text{ mV}/10\text{ m}$)は $1.1 \times 10^5\text{ A/cm}^2$ を示し、10m以上の長さでは初めて $1 \times 10^5\text{ A/cm}^2$ を超える値を達成した。また、このときの臨界電流値は4.5Aであった。

この線材について超電導膜の表面性と結晶配向性を、それぞれ走査型電子顕微鏡(SEM)観察とX線極点図測定で評価を行った。その結果、目的とするc軸配向超電導膜のほかにa軸配向粒が多数観察され、また極点図の半値幅は25.2度とあまり良くないことがわかった。これらの原因は明確ではないが、ターゲットとして用いた超電導体の組成が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ とややCuを多くした組成となっていることが一つの原因と考えられる。

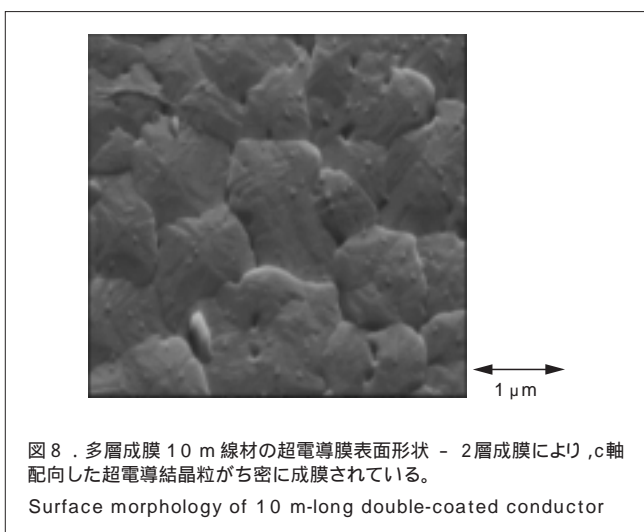
そこで2回成膜、すなわち最初にAgテープとの反応を抑えるために $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 組成のターゲットを用いて成膜し、その上に化学量論組成の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ターゲットを用いて成膜することを試みた。具体的には、1回目の成膜を行った後テープを巻き戻し、その上に再度成膜を行った。このときのテープ速度はそれぞれ5m/hとし、合計の膜厚は約200nmとなるようにした。このようにして作製した全長10mの超電導線材について、前と同様に臨界電流密度の測定を行った。その結果を図7に示す。臨界電流密度は $1.5 \sim 2.5 \times 10^5\text{ A/cm}^2$ を示し、また全長10mの両端での臨界電流密度は $1.8 \times 10^5\text{ A/cm}^2$ 、臨界電流値は7.2Aと、同じ膜厚の単層成膜の値に比べ約2倍高い値が得られた。30cmの短尺テープで行った実験でも同様の結果が得られ、この場合臨界電流値としては25~30Aと、Agテープで報告されている中ではもっとも大きい値が得られた。



これらの結果から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3.3}\text{O}_x$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ との多層成膜は臨界電流密度、臨界電流値の向上に有効な方法であると考えられる。

得られた10 mの多層成膜線材について、超電導膜の表面性、結晶配向性を同様に評価した。その結果、X線極点図から求めた半値幅は23.6度と単層膜に比べやや改善の効果が認められた。またSEMで観察した超電導膜は、図8に示すようにa軸配向粒はほとんど観察されず、c軸配向粒がち密に成膜されていることがわかった。このように、多層成膜により超電導膜の結晶配向性が改善されたことが、臨界電流密度が向上した原因と考えられる。

また、Agテープに直接成膜した超電導線材の電氣的・熱的安定性を確認する意味で、臨界電流値以上の電流を流して試験を行った。具体的には、液体窒素に浸せきした状態で直流電流を約200 Aまで通電した。臨界電流値以上でAgの電流対電圧特性となるが、200 Aまでの通電を繰り返して



った結果、特に臨界電流が低下するなどの変化は観察されなかった。このことは、超電導膜とAgテープとの接合が電氣的にも熱的にも良好であることを示している。したがって、Agに直接成膜する構成の超電導線材では、Agテープ自体が安定化材として十分機能することが確認できた。絶縁中間層を用いて作製する他の製法の線材では、超電導膜の上に安定化材としてAgの成膜が必要不可欠であるのに比べると、作製プロセスが極めて簡便と言える。

今後、実用化のめどと言われる臨界電流密度 $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 、臨界電流値100 Aを目指し更に検討を進める。

5 あとがき

高温強度に優れた、長さ100 mのAgクラッドテープを開発し、PLD法による連続成膜を可能にした。またPLD成膜のブルームの安定性、成膜温度の精密制御により、10 mの長さにならって均一な超電導特性を持つ線材を作製することができた。また、組成の異なる2種類のターゲットを用いることで臨界電流密度、臨界電流が向上することを見だし、10 m長さで臨界電流密度 $1.8 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 、臨界電流7.2 A(短尺では30 A)と、これまでにAgテープ線材で報告されている中では最高の値を得ることができた。

この研究は、超電導応用基盤研究体の研究として、国際超電導産業技術研究センターを通じて、新エネルギー・産業技術開発機構の委託により実施したものである。

文献

- (1) Yoshino, H., et al. Preparation of Ag-Cu /Ni/Ag-Cu clad tapes for YBCO superconducting tape and its textured properties. *Physica C*. 357-360, 2001, p.923 - 930.
- (2) Yoshino, H., et al. Continuous deposition of YBCO film on Ag composite tape by PLD. *Physica C*. 378-381, 2002, p.917 - 921.



芳野 久士 YOSHINO Hisashi, D.Eng.

研究開発センター 新機能材料・デバイスラボラトリー 参事、工博。高温超電導体の研究・開発に従事。日本金属学会、応用物理学会、低温工学協会 会員。
Advanced Materials and Devices Lab.



山崎 六月 YAMAZAKI Mutsuki

研究開発センター 新機能材料・デバイスラボラトリー 主任研究員。高温超電導体の研究・開発に従事。
Advanced Materials and Devices Lab.



T. D. タン TRUONG Dinh Thanh, D. Eng.

研究開発センター 新機能材料・デバイスラボラトリー、工博。高温超電導体の研究・開発に従事。
Advanced Materials and Devices Lab.